

## ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОГО КОНТРОЛЮ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРІАЛІВ

Дідковський Р.М., к.т.н., доцент, Олексієнко Н.В., к.т.н., доцент,  
Бутенко Т.І., к.т.н., доцент, \*Бутенко Д.В.

Черкаський державний технологічний університет

\*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького

**Анотація.** Дідковський Р.М., Олексієнко Н.В., Бутенко Т.І., Бутенко Д.В. Вдосконалення методу мас-спектрометричного контролю елементного складу тугоплавких матеріалів.

Стаття присвячена дослідженню проблемних питань, пов'язаних з розробкою методу контролю складу композиційних матеріалів, підвищенням точності методу лазерного мас-спектрометричного аналізу елементного складу композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук. Розроблено та апробовано програмне забезпечення для статистичного аналізу результатів вимірювань, точність і правильність результатів ЛМСА композиційних матеріалів покращено в 1,3÷2,7 рази.

**Ключові слова:** точність, лазерна мас-спектрометрія, композиційні матеріали, тугоплавкі сполуки, елементний склад, динамічна фотореєстрація.

**Аннотация.** Дидковский Р.М., Алексеенко Н.В., Бутенко Т.И., Бутенко Д.В. Усовершенствование метода масс-спектрометрического контроля элементного состава тугоплавких материалов.

Статья посвящена исследованию проблемных вопросов, связанных с разработкой метода контроля композиционных материалов, повышением точности метода масс-спектрометрического анализа элементного состава композиционных материалов на основе тугоплавких соединений. Разработано и апробировано программное обеспечение для статистического анализа результатов измерений, точность и правильность результатов ЛМСА композиционных материалов улучшена в 1,3÷2,7 раза.

**Ключевые слова:** точность, лазерная масс-спектрометрия, композиционные материалы, тугоплавкие соединения, элементный состав, динамическая фоторегистрация.

**Abstract.** Didkowsky R.M., Olexiyenko N.V., Butenko T.I., Butenko D.V. Improvement of mass-spectrometer control method of element composition for refractory materials.

The article is devoted to the research of the problematic questions, connected with the creation of control method of the composing materials structure, increasing the accuracy of the method by mass-spectrometric analysis of the element composition of the composing materials on the basis of the refractory compounds. The software for the statistical analysis of measurements results is developed and approved. The accuracy is raised in 1,3÷2,7.

**Keywords:** accuracy, laser mass-spectrometry, composing materials, refractory compounds, element composition, dynamic fotoregistration.

**Постановка задачі.** Одним із основних показників рівня розвитку промисловості є якість продукції [1-3]. Дослідження елементного складу матеріалів є однією з важливих проблем в комплексі заходів контролю і сертифікації якості [4-5].

На сучасному етапі серед основних методів визначення елементного складу речовин є емісійний спектральний аналіз (ЕСА), рентгено-

флуоресцентний аналіз (РФА), хімічні методи, метод відновлювального плавлення у вакуумі чи в потоці газу-носія проби, що аналізується, та інші [6-8]. Головним недоліком кожного з перелічених методів є їх незастосовність до аналізу складу тугоплавких сполук. Основними причинами цього є [9-11]:

- 1) неможливість застосування одних і тих же методик та апаратури для аналізу різних матеріалів без врахування їх особливостей;
- 2) складність відбору, зберігання проб та підготовка їх до аналізу;
- 3) дефіцит та дорожнеча державних стандартних зразків тугоплавких металів та високолегованих сталей, на основі яких здійснюється контроль правильності методів аналізу елементного складу.

Вищевказані фактори призводять до поганої відтворюваності та правильності результатів досліджень.

Одним з перспективних методів визначення елементного складу композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук є лазерний мас-спектрометричний аналіз (ЛМСА), який має такі суттєві переваги:

- 1) висока локальність відбору проби;
- 2) одночасний аналіз всіх елементів, що присутні в речовині;
- 3) можливість проведення безеталонного аналізу;
- 4) можливість здійснення аналізу без будь-якої спеціальної хімічної чи механічної підготовки зразків;
- 5) застосування до різноманітних матеріалів;

Проте через велику номенклатуру новітніх композиційних матеріалів необхідна розробка нових та удосконалення існуючих методів контролю та атестації продукції. Розроблені методи аналізу продукції хімічної та металургійної промисловості, які входять до ДСТУ, не стосуються нових матеріалів на основі тугоплавких сполук [12-13].

**Метою роботи** є підвищення точності визначення елементного складу композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук. Для досягнення поставленої мети розв'язуються такі задачі:

- 1) створення методики та програмного забезпечення для підвищення точності методу лазерної мас-спектрометрії, які базуються на методах теорії похибок та обробки результатів експериментальних досліджень;
- 2) апробація розроблених методів при лазерному мас-спектрометричному картографуванні поверхні композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Методами дослідження є математичні методи аналізу та метрологічний аналіз динамічних ймовірних процесів, фізичні методи аналізу, методи математичного моделювання та теорії похибок і обробки результатів експериментальних досліджень.

#### **Вирішення задач.**

Основними характеристиками якості аналітичного контролю є [14-16]: точність, правильність, повторюваність (збіжність) та відтворюваність результатів експериментальних досліджень.

Покажемо, що запропонована методика мас-спектрометричного картографування поверхні композиційного матеріалу і обробки результатів дозволяє поліпшити вказані характеристики.

*Методика вимірювань.*

Принцип ЛМСА полягає в тому, що під дією сфокусованого лазерного випромінювання відбувається випаровування речовини проби та її повна або часткова іонізація з утворенням позитивно заряджених іонів і електронів. Під дією прискорюючого електростатичного поля позитивно заряджені іони набувають додаткової енергії і формуються в іонний пучок. Негативно заряджені іони відсікаються заземленою сіткою. Сформований іонний шнур проходить через мас-аналізатор, де відбувається вирівнювання енергетичних характеристик іонів.

Кінцеве формування іонного пучка відбувається на системі антидинаatronних діафрагм, діафрагмі реєструючого кулометра та на вихідній  $\beta$ -щіліні. Отриманий прямокутний іонний пучок надходить в постійне магнітне поле, де відхиляється на відповідний кут в залежності від відношення маси та заряду. Ізотопи потрапляють на фотопластинку (фотоплівку) та взаємодіють з фоточутливим шаром. Стандартно оброблена фотопластинка містить лінійчатий мас-спектр, на якому представлені ізотопи елементів, що складають зразок. Ступінь почорніння ліній визначається кількістю ізотопів у даній речовині та їх енергетичними характеристиками.

Інтенсивність почорніння лінії при нерухомій фотокасеті (при статичному способі фотореєстрації) є результатом сумарної дії іонів певного елемента. Внаслідок цього сліди іонів одного і того ж ізотопу накладаються один на одного в мас-спектрі при русі зразка під лазерним променем. Тобто почорніння ліній пропорційне усередненому значенню концентрації ізотопу по певній площі. Метод дозволяє фіксувати одночасно загальну кількість іонів елемента, що міститься в зразку в області дослідження.

Реєстрація та обробка результатів є заключним етапом мас-спектрометричного аналізу. На цьому етапі використовується двопроменевий реєструючий мікрофотометр ІФО-451, який призначений для реєстрації густини почорніння на фотографічних плівках (прямокутник на мас-спектрі перетворюється на пік мас-спектрограми). Площа цього піка  $S$  є одним із основних параметрів при обчисленні абсолютної концентрації хімічного елемента.

Слід зауважити, що кількісний ЛМСА проводиться на основі відомостей про площу мас-спектрометричного піка  $S$ , експозицію, при якій проводився аналіз  $Q$ , природну розповсюдженість ізотопу  $f$  та з урахуванням коефіцієнту відносної чутливості для конкретного приладу  $K$ .

Оцінка істинного значення  $A$  абсолютної концентрації певного хімічного елемента обчислюється за формулою

$$A = \frac{S}{f \cdot Q \cdot K}.$$

У випадку статичного способу реєстрації мас-спектрів для підвищення точності вимірювань дослід повторюють кілька раз ( $n \sim 20$ ). В результаті отримуємо для площі піку та експозиції вибірку значень ( $S_1, S_2, \dots, S_n$ ) та ( $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ ) відповідно.

Тоді для точкової оцінки концентрації елемента використовують величину

$$\bar{A} = \frac{\bar{S}}{f \cdot \bar{Q} \cdot K},$$

де

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{та} \quad \bar{Q} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i \quad (1)$$

є середні вибіркові значення площі піків та експозиції.

На відміну від статичного способу, запропонований в [17] динамічний спосіб фотореєстрації мас-спектрів полягає в тому, що розділені у полі магнітного аналізатора іони реєструються на фотоплівці, що рівномірно рухається редуктором, який підключений до ручки переведення фотокасетних доріжок.

У результаті обробки фотоплівки на мас-спектрі замість прямокутників з однорідним почорнінням маємо подовжені по всій ширині фотоплівки прямокутники неоднорідного почорніння.

По розподілу почорніння кожного прямокутника можна робити висновки не тільки про якісний та кількісний вміст елементів, але й про їх локальний розподіл, тобто здійснювати по-елементне мас-спектрометричне картографування поверхні зразка в області лазерної дії.

Застосування динамічного способу реєстрації мас-спектрів дозволяє по одній спектрограмі отримати вибірку багато більшого об'єму ( $n \sim 100$ ).

Композиційні матеріали є неоднорідними: величина зерен компонентів може різнитися на декілька порядків, тому їх дослідження потребує по-елементного мас-спектрометричного картографування поверхні, отже застосування динамічного методу реєстрації мас-спектрів. Процедура картографування виконують при наступних параметрах системи:

- 1) частота лазерних імпульсів 12,5; 25 або 50 Гц;
- 2) швидкість пересування зразка 0,1; 1,25 або 2,5 мм/с;
- 3) швидкість пересування фотоплівки 1÷20 мм/с.

*Методика обробки результатів вимірювань.*

Абсолютна концентрація елементів в композиційних матеріалах може бути інтервально оцінена як:

$$A = \bar{A} \pm \sigma_A + a,$$

де  $\sigma_A$  – оцінка випадкового відхилення вимірювань,  $a$  – систематична похибка.

Для обчислення  $\sigma_A$  знаходять частинні похибки вимірювань:

$$E_S = \frac{\partial A}{\partial S} \cdot \sigma_S = \frac{1}{f \cdot Q \cdot K} \sigma_S = \frac{A}{S} \sigma_S,$$

$$E_Q = \frac{\partial A}{\partial Q} \cdot \sigma_Q = -\frac{S}{f \cdot Q^2 \cdot K} \sigma_Q = -\frac{A}{Q} \sigma_Q,$$

де

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}, \quad \sigma_Q = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (Q_j - \bar{Q})^2} \quad (2)$$

– виправлені середньоквадратичні відхилення вибірок  $(S_1, S_2, \dots, S_n)$  та  $(Q_1, Q_2, \dots, Q_m)$  (при динамічному способі реєстрації об'єми цих вибірок можуть не співпадати).

Тоді

$$\sigma_A = \sqrt{E_S^2 + E_Q^2}.$$

Правильність отриманого результату вимірювань оцінюється розрахунком систематичної похибки:

$$a = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial Q^2} \sigma_Q^2 = \frac{A}{Q^2} \sigma_Q^2.$$

Таким чином, інтервальна оцінка абсолютної концентрації елемента тим більш вузка (оцінка є більш точна), чим меншими є  $\sigma_S$  і  $\sigma_Q$ .

Зауважимо, що дані оцінки передбачають нормальний розподіл вибірових даних, тому виключно важливою є перевірка нормальності розподілу результатів вимірювань. Для цього необхідним є підбір теоретичної функції розподілу, яка б найкращим чином узгоджувалася з дослідними даними.

Весь діапазон результатів, отриманих після розшифрування мас-спектрів при динамічній реєстрації, розділяється на  $r$  інтервалів шириною

$$\Delta S = \frac{S_{\max} - S_{\min}}{r}$$

та підраховуються частоти  $n_i$ , рівні кількості результатів в кожному інтервалі (при  $n = 40 \div 100$ ;  $r = 8 \div 10$ ).

Розподіл відносних частот (частостей)

$$P_i^* = \frac{n_i}{n},$$

де  $n$  – загальне число вимірювань, утворює статистичний розподіл результатів.

Оцінка середньої щільності розподілу в  $i$ -му інтервалі проводиться за формулою:

$$p_i^* = \frac{1}{\Delta S} P_i^* = \frac{n_i}{n \cdot \Delta S}.$$

З гістограмою статистичного розподілу [18] порівнюється теоретична крива:

$$P_s(S) = \frac{1}{\sigma_S \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{S - \bar{S}}{\sigma_S} \right)^2}, \quad (3)$$

побудована за методом моментів, виходячи з гіпотези про нормальний розподіл величини площі мас-спектрометричних піків.

При цьому в якості оцінки математичного сподівання та середньоквадратичного відхилення нормального розподілу використовують середню вибірку  $\bar{S}$  та виправлене середньоквадратичне відхилення вибірки  $\sigma_S$ , обчисленні за формулами (1) і (2).

На рис. 1 показано фрагмент програми в MathCad, за допомогою якого здійснюється завантаження даних, первинна обробка вибірки та побудова гістограми. Гістограма зображена у вигляді стовпцевої діаграми, а неперервною кривою подано графік функції щільності нормального розподілу (3).

```

S := READPRN("Cu_din.txt")      n := rows(S)      n = 100
s := mean(S)      s = 53.427      σ := Stdev(S)      σ = 3.305
r := floor(5·log(n)) r = 10      ii := 0..r
Smin := min(S)      Smin = 42.306      Smax := max(S)      Smax = 62.52
ΔS := (Smax - Smin) / r      ΔS = 2.021
Sintii+1 := Smin + ΔS·ii      ni := hist(Sint, S)      i := 1..r      p := ni / (n·ΔS)
Ssi := (Sinti + Sinti+1) / 2      Ps(S) := dnorm(S, s, σ)

```

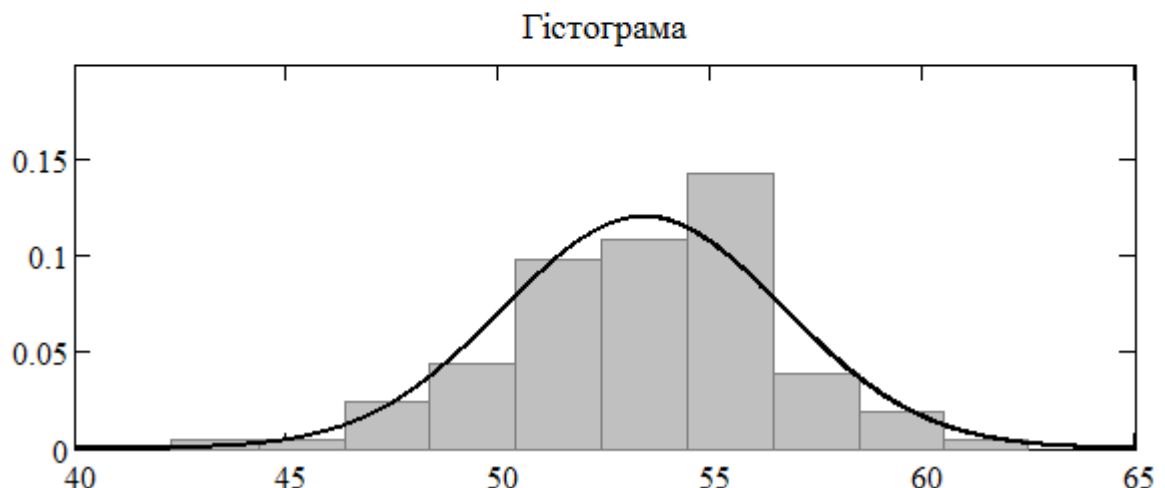


Рис. 1. Програма первинної обробки даних та побудови гістограми вибірки.

Аналітична перевірка нормальності розподілу проводиться за допомогою критерію узгодженості К. Пірсона  $\chi^2$  на рівні значимості  $\alpha = 0,05$  (рис. 2).

```

H0 := "виборка має нормальний розподіл"
H1 := "розподіл виборки не є нормальним"
nt := n * ΔS * Ps(Ss)      α := 0.05      γ := 1 - α      γ = 0.95
χ2 := ∑i=1r (nii - nti)2 / nti      χ2 = 8.508      χ2k := qchisq(γ, r - 3)
                                          χ2k = 14.067
augment(Ss, p, ni, nt) =

```

	1	2	3	4
1	43.317	4.947·10 <sup>-3</sup>	1	0.227
2	45.338	4.947·10 <sup>-3</sup>	1	1.221
3	47.359	0.025	5	4.524
4	49.381	0.045	9	11.533
5	51.402	0.099	20	20.226
6	53.424	0.109	22	24.4
7	55.445	0.143	29	20.25
8	57.467	0.04	8	11.561
9	59.488	0.02	4	4.54
10	61.509	4.947·10 <sup>-3</sup>	1	1.227

```

Rez := if(χ2 < χ2k, H0, H1) Rez = "виборка має нормальний розподіл"

```

Рис. 2. Програма перевірки гіпотези про нормальний розподіл вибірки.

Обчислення довірчого інтервалу для істинного значення площі піка здійснюється за формулою:

$$S = \bar{S} \pm t_\gamma \frac{\sigma_S}{\sqrt{n}},$$

де  $t_\gamma$  – квантіль розподілу Ст'юдента для даного  $n$  та надійності  $\gamma = 1 - \alpha = 0,95$ .

```

tγ := qt( (γ + 1) / 2, n - 1 )      tγ = 1.984      Sv := tγ * σ / √n      Sv = 0.656
SI := s - Sv      SI = 52.771      S2 := s + Sv      S2 = 54.083

```

Рис. 3. Програма визначення інтервальної оцінки площ піків.

Наведені приклади обчислень отримані при обробці мас-спектрів аналізу бронзи для елемента мідь.

Вважаючи  $Q$  сталою величиною (оскільки його дисперсія мала) можемо отримати інтервальну оцінку абсолютної концентрації  $A$  у явному

вигляді. Величина  $A$  є функціонально залежною від значень площ піків на мас-спектрограмі:

$$A = \psi(S) = \frac{S}{f \cdot Q \cdot K}.$$

Очевидно, що  $\psi$  – неперервна і диференційована функція в околі  $\bar{S}$ . Звідси отримаємо оцінку:

$$\Delta A = \frac{\bar{S} \pm t_{\gamma} \frac{\sigma_S}{\sqrt{n}}}{f \cdot Q \cdot K}.$$

Методика апробована на стандартному зразку бронзи типу Бр ОЦС 4-4-4 (ГОСТ 5017-74/ст СЕВ376-76, комплект М66) при використанні комп'ютерної програми Mathcad 2000 Professional. На основі даної математичної моделі та методу випадкового пошуку встановлено оптимальні параметри визначення відносного масового вмісту елементів.

Результати проведених вимірювань і розрахунків наведено в табл. 1.

Таблица 1

**Елементний склад стандартного зразка бронзи  
(динамічний спосіб реєстрації мас-спектрів)**

Елемент	A, у.о.	$\delta_{0,95}$ , у.о.	A, % (ат.)	A, % (мас.)	$\delta_{0,95}$ , %	A, % (мас.) (станд.)	$\delta_{0,95}$ , % (станд.)
<sup>31</sup> P	4,79	0,44	0,083	0,04	9,27	0,066	6,06
<sup>56</sup> Fe	4,11	0,34	0,07	0,051	8,43	0,052	5,76
<sup>63</sup> Cu	5514,8	341,35	95,47	89,44	6,19	89,66	0,33
<sup>64</sup> Zn	69,41	4,99	1,20	1,69	7,22	2,26	5,75
<sup>120</sup> Sn	17,57	17,57	3,014	5,73	10,09	5,81	4,99
<sup>121</sup> Sb	2,16	0,28	0,045	0,016	11,01	0,0076	5,26
<sup>208</sup> Pb	61,0	4,81	1,08	3,03	14,71	2,14	13,14

На рис. 4 наведено порівняльний аналіз величин граничних похибок визначення абсолютної концентрації елементів зразка бронзи при використанні ЛМСА з статичним та динамічним способом реєстрації мас-спектрів. З рисунку видно, що при використанні динамічної фотореєстрації мас-спектрів точність визначення елементного складу стандартного зразка бронзи підвищується в 1,3 ÷ 2,7 рази.



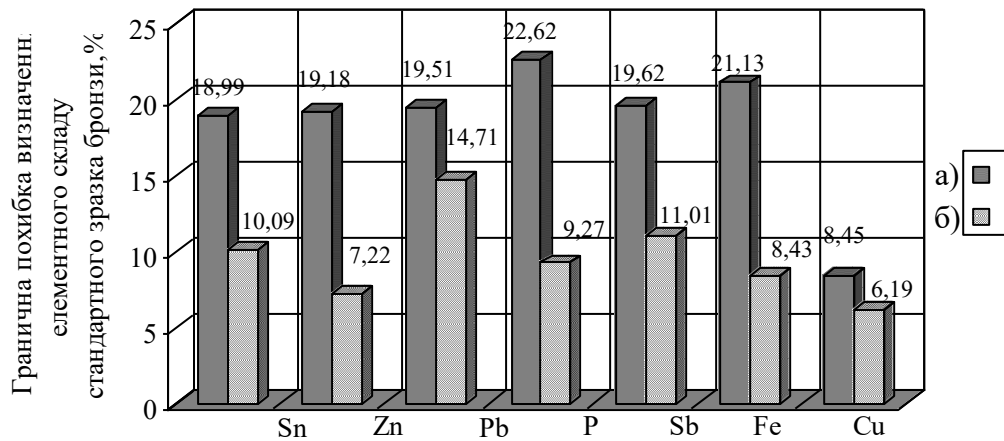


Рис. 4. Граничні похибки визначення елементного складу стандартного зразка бронзи при застосуванні різних способів реєстрації мас-спектрів: а – статичний; б – динамічний.

### Висновки

Таким чином, метод ЛМСА удосконалено шляхом підвищення точності визначення елементного складу тугоплавких сполук.

Розроблена та метрологічно атестована нова високоефективна методика лазерного мас-спектрометричного аналізу з динамічним способом фотореєстрації мас-спектрів.

Визначено параметри системи для здійснення по-елементного мас-спектрометричного картографування поверхні. Встановлено, що дана методика дозволяє усунути обмеження по пробопідготовці багатофазних матеріалів, здійснювати поелементне картографування поверхні композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук та п'єзокераміки, в яких присутні низькі концентрації домішок  $10^{-3}$ - $10^{-8}$  %.

Розроблено програмне забезпечення для статистичного аналізу результатів вимірювань, обчислення граничних похибок визначення абсолютної концентрації елементів зразка бронзи при використанні ЛМСА з статичним та динамічним способами реєстрації мас-спектрів. Розрахунки, проведені за новою методикою, показали покращення точності і правильності результатів ЛМСА в 1,3÷2,7 рази при мас-спектрометричному картографування поверхні тугоплавких матеріалів.

### Література

1. Шишкин И.Ф. Метрология, стандартизация и управление качеством. –М.: Изд-во стандартов, 1990, 234 с.
2. Шалдыкин В.П., Енаев А.Д. Основы управления качеством. Братск: БИИ, 1995, 214 с.
3. Закс Л.М. Метрологическое обеспечение в системе государственных испытаний продукции. –М.: Машиностроение, 1992, 212 с.
4. Назаров Н.Г. Современные методы и алгоритмы обработки измерений и контроля качества продукции. –М.: Изд-во стандартов, 1995, 167 с.

5. Белов Г.В. Технический контроль качества изделий из углеродных материалов. –М.: Изд-во стандартов, 1991, 92 с.
6. Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота.- М.: Наука, 1977. – 308 с.
7. Вассерман А.М., Купин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металах.- М.: Наука, 1974.- 334 с.
8. Леви Л.Н., Кличко Л.Н., Борисова О.М. Методы определения и исследования состояния и исследования состояния газов в металлах.- М.: Наука, 1968.- С. 172-186.
9. Граллат Э.А. //Физика и химия обработки материалов.- 1984.- №5.-С. 79-84.
- 10.Gerhardt A., Kraus T., Froberg M./ Z. Analyt. Chem.-1986.-Vol. 218, №3.- P. 192-196.
- 11.Назарчук Т.Н. Исследование в области неорганической и аналитической химии тугоплавких соединений: Автореф. дис. к-та хим. наук, ИПМ.- К., 1975.- 35 с.
- 12.ДСТУ 3021-95. Випробування і контроль якості продукції.
- 13.17.020 Метрология и измерения в целом: 8/010-90 ГСИ Методики выполнения измерений. - К.: Международные стандарты.
- 14.Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции/Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М.-М.:Металлургия, 1989.- 216 с.
- 15.Бурдун Г.Д., Марков Б.Н. Основы метрологии: Учебное пособие для вузов. -М.: Издательство стандартов, 1972.-312 с.
- 16.Цюцюра В.Д., Цюцюра С.В. Метрологія та основи вимірювань. Навч. пос. – К.:Знання-Прес, 2003.- 180 с.
- 17.Дубровська Г.М., Краюшкін С.Б., Бутенко Т.І. Спосіб динамічної фотореєстрації мас-спектрів на лазерному мас-аналізаторі. Рішення про видачу патенту. Реєстрац. номер 93005146 від 17.05.1997.